

На правах рукописи

Наумов Станислав Валентинович

**РАЗРАБОТКА ШЛАКОВОЙ ОСНОВЫ ДЛЯ СВАРОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ УРАЛА**

05.02.10 – Сварка, родственные процессы и технологии

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена на кафедре «Сварочное производство и технология конструкционных материалов» в ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
почетный работник высшего
профессионального образования РФ
Игнатов Михаил Николаевич

Официальные оппоненты: **Мелюков Валерий Васильевич**
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВПО «Вятский государственный
университет», профессор кафедры
технологии сварки и механики материалов

Разиков Никита Михайлович
кандидат технических наук, доцент
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»,
доцент кафедры технологии
сварочного производства

Ведущая организация: **ООО «ГАЗПРОМ ТРАНСГАЗ
ЧАЙКОВСКИЙ»**, г. Чайковский

Защита состоится 23 декабря 2014 года в 16⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.285.10 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, ауд. М-323).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан «30» октября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор

Е.Ю. Раскатов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время стратегическое развитие страны во многом определяется социально-экономическим становлением сварочной отрасли уральского региона. Чтобы регион был конкурентоспособным и независимым, одной из важнейших задач его развития является создание базисной шлаковой основы из минерального сырья Урала для разработки плавящихся, керамических флюсов и покрытий сварочных электродов, которая также стимулирует и импортозамещение составляющих сварочных материалов. Поскольку сварочные компоненты поступают в основном из Украины, то уже сейчас ощущается дефицит сырья и сварочных материалов в связи со сложившейся ситуацией. Поэтому разработка шлаковой основы из минерального сырья Урала является проблемой своевременной и актуальной.

В ПНИПУ на основании Программы социально-экономического развития и использования минерально-сырьевой базы Пермского края (программа от 2008 г. и Закон от 20.12.2012 №140-ПК), автором с указанных позиций проведён комплекс научно-исследовательских работ, по разработке технологических процессов изготовления сварочных материалов на шлаковой основе из минерального сырья Урала и их апробации в сварных соединениях, направленных на реализацию одного из важнейших направлений сварочного производства – создание высококачественных и экономически выгодных сварочных материалов.

Цель диссертационной работы. В связи с этим целью настоящей работы является разработка шлаковой основы для сварочных материалов широкой номенклатуры на базе габброидной группы минерального сырья Урала. Для реализации поставленной цели были выдвинуты следующие задачи:

- выбор и обоснование объектов, материалов, оборудования и методик исследования;
- мониторинг доступности и пригодности минерального сырья Урала для создания шлаковой основы современных импортозамещенных сварочных материалов;
- исследование минералообразования в продуктах минерального сырья Урала в условиях кратковременных высокотемпературных воздействий;
- оценка применимости шлаковой основы из минерального сырья и техногенных образований Урала на примере создания покрытия сварочных электродов, плавящихся флюсов для дуговой сварки низкоуглеродистых сталей.

Методология исследования включала разработку функциональной схемы – модернизированной схемы последовательности исследований по применимости минерального сырья и техногенных образований Урала от оценки доступности месторождений до технологических характеристик наплавленного металла. В работе использован комплекс научно-технологического оборудования (печи графитовые, шамотные, электродуговые опытно-промышленные печи). Для исследования полученных шлаковых основ материалов использовались современные методы и отечественная и зарубежная аппаратура.

Научная новизна работы:

1. На основании исследований свойств и составов минерального сырья и техногенных образований Уральского региона определен набор характеристик, обеспечивающих принципиальную возможность применения указанных компонентов в качестве шихты основы сварочных материалов:

- коэффициент однородности (1-1,5);
- минимальное содержание оксида железа (до 15 мас. %);
- экономические показатели (доступность, трудозатраты).

2. Для минерального сырья и техногенных образований, выбранных в качестве основы шихты при производстве сварочных материалов, уточнены данные по физико-химическим свойствам, которые близки соответственно к характеристикам плавленных оксидных флюсов.

3. На основе анализа физико-химических свойств минерального сырья и техногенных образований с учетом их происхождения и назначения подобрано количественное соотношение компонентов (кварцевого песка, плавикового шпата, хромистой руды), обеспечивающее необходимые сварочно-технологические свойства и качественное формирование сварного шва.

4. Установлены закономерности взаимодействия компонентов шлаковой основы сварочных материалов, обеспечивающие образование шпинелей, сложных оксидных соединений в процессе затвердевания шлаковой корки, уменьшение окислительной способности основы, хорошую отделимость шлаковой корки и низкое содержание серы и фосфора в металле шва.

Практическая значимость работы:

1. Из минерального сырья и техногенных образований Уральского региона получена основа для производства сварочных флюсов, обеспечивающих уровень свариваемости низкоуглеродистых сталей не ниже импортных аналогов, которые в настоящее время занимают более 80% отечественного рынка.

2. На основе полученных новых данных физико-химических свойств минерального сырья и техногенных образований разработаны методические и технологические рекомендации для получения шлаковой основы сварочных материалов при дуговой сварке низкоуглеродистых сталей.

3. Проведена апробация разработанных материалов по приведенному комплексу методик и оборудования исследований с положительным заключением по качеству наплавленного металла и сварных соединений.

4. Разработан технологический регламент изготовления покрытых электродов и сварочных флюсов на шлаковой основе минерального сырья и техногенных образований Уральского региона.

5. Предложены способы изготовления и составы покрытий электродов, шихт сварочных флюсов, на которые получили патенты РФ №2448824, №2494847, №2497646, №2504465.

Достоверность и обоснованность полученных в диссертации результатов подтверждается статистикой многочисленных экспериментальных и аналитических исследований и их хорошей сходимостью с существующими аналогами, а также опытно-промышленной апробацией модернизированной схемы изготовления сварочных материалов и высокими эксплуатационными характеристиками сварных соединений. Кроме того, положительными испытаниями, проведенными на базе ганноверского университета и фирмы Кельберг (Германия) в рамках международного совместного проекта.

На защиту выносятся:

1. Набор характеристик на основании исследований свойств и составов минерального сырья и техногенных образований Уральского региона, обеспечивающих принципиальную возможность применения указанных компонентов в качестве шихты основы сварочных материалов (коэффициент однородности 1-1,5, минимальное содержание оксида железа до 15 мас.%, экономические показатели).

2. Обоснование выбора комплекса оборудования и методик исследования шлаковой основы для разработки сварочных материалов на базе минерального сырья Урала.

3. Закономерности взаимодействия компонентов шлаковой основы сварочных материалов, обеспечивающие образование шпинелей, сложных оксидных соединений в процессе затвердевания шлаковой корки, уменьшение окислительной способности основы, хорошую отделимость шлаковой корки и низкое содержание серы и фосфора в металле шва.

4. Разработанные шлаковые основы для сварочных материалов из минерального сырья Урала, обеспечивающие требуемые сварочно-технологические свойства, чистоту и высокие физико-механические свойства наплавленного металла сравнимые с известными аналогами.

Апробация работы. Основные результаты проведенных исследований докладывались, обсуждались и получили одобрение на международных, всероссийских, региональных, межотраслевых и областных научно-технических конференциях, форумах и семинарах:

Международная научно-техническая конференция «Перспективные технологии и материалы», I международная научно-практическая конференция INNOTECH 2009, I международная научно-практическая конференция «Молодые ученые Прикамья – 2011» (Пермь 2008-2011); 6-ая международная научно-практическая конференция «Качество науки – качество жизни» (Тамбов 2010); 5 международная научно-техническая конференция «Современные проблемы машиностроения» (Томск 2010).

Международная конференция «Исследование материалов с использованием методов термического анализа, калориметрии и сорбции газа» (Санкт-Петербург 2012); Всероссийская молодежная научно-практическая конференция с международным участием «Инженерная мысль машиностроения будущего» (Екатеринбург 2012); Межвузовская мобильность «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Новосибирск 2012). Научная техническая конференция «Сварка и диагностика» в рамках специализированной выставки «Сварка. Контроль и диагностика» (Екатеринбург 2012); XIX рабочая группа «Аэрозоли Сибири» (Томск 2012); Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск 2012).

Международная научно-техническая конференция «Сварка и контроль – 2013» посвященная 125-летию изобретения Н.Г. Славяновым электродуговой сварки, плавящимся электродом (Пермь 2013). Юбилейный научно-практический семинар «Металлургия сварки и сварочные материалы» посвященный 100-летию со дня рождения ученого Георгия Львовича Петрова (Санкт-Петербург 2013). Семинары и доклады по результатам совместных работ и исследований в Ганноверском университете им. Лейбница (Германия, Ганновер 2010-2011).

За совокупность работ по разработке высококачественных и экономически выгодных сварочных материалов автор награжден медалью победителя Приволжского Федерального округа «Ульяновск – 2010» (Ульяновск 2010), медалью в номинации «Лучшая научно-исследовательская работа аспиранта» (Санкт-Петербург 2012), являлся лауреатом в номинации конкурса «Молодые ученые» (Металл-Экспо, Москва 2012), лауреатом в номинации конкурса научных и инновационных проектов студентов, аспирантов и молодых ученых (МФТИ, Москва 2012), лауреатом конкурса «Молодой ученый года ПНИПУ» (Пермь, 2013).

Личный вклад автора. Все экспериментально-теоретические исследования и разработанные технические решения, полученные как в лабораторных, так и в опытно-промышленных условиях, а также обработка и анализ их выполнены лично автором. Автор работы совместно с руководителем установили актуальность работы, определили цель и задачи исследования.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 40 печатных работ, в том числе 7 в журналах рекомендованных ВАК, 4 патента РФ, 24 статей, 5 тезисов международных, всероссийских конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 109 страниц, среди них 42 рисунка, 32 таблиц. Список литературы содержит 123 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая полезность, апробация, количество и виды публикаций, структура и объем работы.

В первой главе выполнен обзор и критический анализ литературных данных по современному состоянию рынка, теоретических и практических разработок в области получения сварочных материалов и переработки техногенных образований сырьевых и техногенных образований горнопромышленных комплексов Урала.

Проведенный анализ минерального сырья Урала и проблемы современной переработки сырья горного производства говорит об острой необходимости поиска путей решения проблемы не только в горно-металлургической отрасли, но и в смежных отраслях промышленности. Одной из таких отраслей является сварочная отрасль, где отмечается дефицит традиционных компонентов сырья для сварочных материалов и импорт сырья из стран ближнего и дальнего зарубежья.

Поэтому рассмотрена структура и проблемы современного производства и рынка сварочных материалов, современной переработки минерального сырья Урала и представлена краткая характеристика российского рынка и основные российские производители сварочных материалов; составлена краткая характеристика мирового рынка сварочных материалов и основные зарубежные производители.

Для проведения сопоставительного анализа компонентов газошлаковой основы сварочных материалов с минерально-сырьевым потенциалом Урала в первой главе представлена классификация сварочных материалов, проведен обзор номенклатуры основных компонентов газошлаковой основы сварочных материалов и сформирован реестр минерально-сырьевой базы Западного Урала. В заключение главы определены цель и задачи диссертационного исследования.

Вторая глава содержит характеристику исследуемых шлаковых основ минеральных ресурсов горно-металлургических предприятий Урала. Включает сведения о методах оценки пригодности сырья в производстве сварочных материалов (термический, рентгенофазовый, силикатный анализ по ГОСТ 2642.0-86 - 2642.15-97). Содержит сведения о методах и оборудовании для оценки сварочно-технологических свойств и химического состава сварных соединений (спектральный анализ), физико-механических (дилатометрия на оборудовании NETZSCH DIL 402C, измерение твердости на ТК-2М, испытания на статический изгиб, растяжение на оборудовании Zwick Z250 «250N5A» по ГОСТ 6996-66, ударную вязкость на MFL 450 по ГОСТ 9545-78).

Описаны методы и оборудование для изучения составов, структуры и строения сырья Урала, шлаков и сварочных материалов (петрографический анализ с использованием Nikon Eclipse E 600 POL, рентгенофазовый анализ на Shimadzu XRD-6000, термического анализа на NETZSCH STA 409 PC/PG Luxx и STA 449C Jupiter с оснащенной газовой камерой). В работе использованы методы

идентификации неметаллических включений, определение их размера, морфологии и их свойств (лазерный гранулометрический анализ на оборудовании Mastersizer 2000, металлография с использованием ПО Металл-Тест 2.0 и металлографического микроскопа МИМ-8 по ГОСТ 1778-70) и сварочных аэрозолей на оборудовании Zetasizer Nano Z. Методы проведения растровой электронной микроскопии с микрозондовым анализом сырья на микроскопе HITACHI S-3400N, сварочных материалов и шлаковой корки на микроскопе Carl Zeiss EVO50 XVP.

В третьей главе представлен мониторинг пригодности и доступности габброидных комплексов западного склона Урала для производства сварочных материалов. Рассмотрена пригодность габбро-диабазы и горнблендита Ломовского и Первоуральского месторождений, техногенных образований горно-металлургических предприятий Урала в качестве компонентов сварочных флюсов.

На Урале выражены габброиды: габбро-диабазы, горнблендиты и техногенные отходы из них в результате производства щебня (отсевы), которые представляют собой многочисленные интрузивные тела (дайки). По химическому составу (Таблица 1), физико-механическим свойствам, литологии и петрографии габброиды всех даек практически однотипны, что обеспечивает заранее более стабильный химический состав шихты.

$$K_{\text{общ}} = (K_{\text{SiO}_2} + K_{\text{TiO}_2} + K_{\text{Al}_2\text{O}_3} + K_{\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3} + K_{\text{MgO}} + K_{\text{CaO}} + K_{\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}}) / \sum K$$

$$K_n = \max(\%) / \min(\%)$$

где $K_{\text{общ}}$ – обобщенный коэффициент однородности месторождения, K_n – коэффициент однородности по каждому оксиду.

Ломовское месторождение действующее, близкое размещение от железной дороги (в 3 км южнее ж. д. станции Тёплая Гора Свердловской железной дороги) и автомагистрали (Р343), находится непосредственно вблизи с населенным пунктом Теплая Гора.

Таблица 1 – Силикатный анализ габброидов Урала (Ломовского и Первоуральского месторождений) по ГОСТ 2642.0-86–2642.15-97

Материал	Оксидный химический состав, мас. %												
	K _{общ}	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO+ Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O + Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S _{общ}	п.п.п
Габбро-диабаз (Ломовского м/р)	1,19	46,6- 48,6	3,0- 4,4	12,4- 13,3	8,6- 13,3	0,1- 0,2	3,7- 4,2	8,3- 8,5	3,5- 3,7	-	0,47	<0,03	3,2
Горнблендит (Первоуральского м/р)	1,48	43,6- 49,5	1,6- 2,6	11,7- 13,5	9,8- 15,0	-	7,5- 9,1	9,0- 10,6	1,0- 2,5	<0,5	-	<0,03	2,2
Горнблендит ПЗГО	-	39,5	0,9	26,4	12,7	-	8,9	6,7	4,3	0,5	-	<0,03	-

*п.п.п – потери при прокаливании

На диаграмме состояния $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Рисунок 1) отмечены габброиды Ломовского, Первоуральского месторождений и других Урала. Все габброиды, как и большинство базальтов имеющие схожий химический состав, находятся ближе к фазовому составу кислых шлаков. Для кислых расплавов характерно преобладание стекловидной фазы. Система $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ с некоторым приближением соответствует составам флюсов ФЦ-16, ФЦ-16А, АН-47 и АН-15, область этих флюсов лежит между изотермами 1400 и 1500°C, что приближенно к области габброидов и базальтоидов Урала, 1300-1400 °C, обладающие благоприятной температурой плавления.

Проведена экспериментальная оценка пригодности нерудной горной породы к производству сварочных материалов на примере Ломовского, Первоуральского месторождений и горнодобывающей промышленности Урала: рентгенофазовый, петрографический, термический анализы. В ходе обработки результатов рентгенофазового анализа были определены гистограммы таких минералов как альбит $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, кварц SiO_2 , магнетит Fe_3O_4 , анортит $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ и сепиолит $\text{Mg}_8(\text{OH})_4\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{H}_2\text{O})_{12}$. В основном зафиксированы в габброидах Урала такие силикаты как цепочный $\text{Al}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, кольцевой $\text{Na}_4(\text{CaFeMn})_2\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OHCl})_2$ (эвдиалит), слоистый $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\cdot_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$ и др.

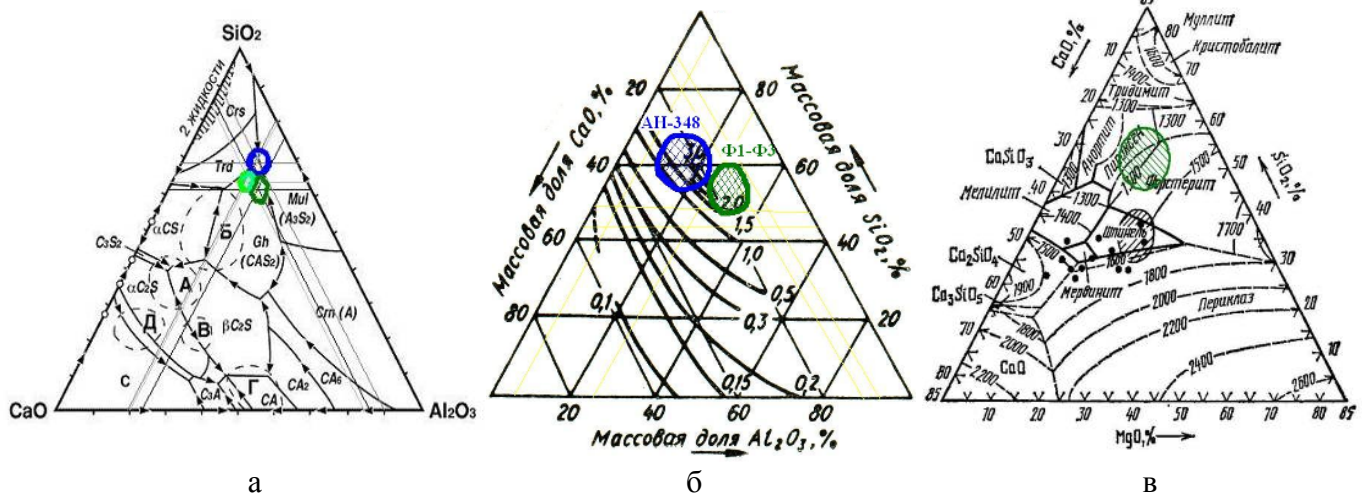


Рисунок 1 – Сопоставление областей фигуративных точек: а – составов основных (А), кислых (Б) шлаков, алюмосиликатных (В) и высокоглиноземистых (Г) системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; б – диаграмма вязкости системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при $1600\text{ }^\circ\text{C}$; в – диаграммы плавкости системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-20\%\text{ Al}_2\text{O}_3$;

Данные минерального состава говорят о том, что выявленные минералы в габброидах при плавлении образуют химический состав с требуемыми теплофизическими свойствами для технологии производства сварочных плавленных материалов (вязкость 2,5-3 Пуаз, близкая к АН-348).

Проведенный петрографический анализ отсеков габброидов подтвердил петрографические разведданные «Пермгеолнеруд» и «ГЕОЛАЙН» (Рисунок 2, а). Минералы распределены по всей структуре образца равномерно, мелкими фракциями. Геологические образцы подтверждают равномерность структуры и минералогического состава по основному залеганию горной породы в месторождении. Образцы горнблендита обладают мелкозернистой структурой выраженной минералами, имеющие, помимо алюмосиликатной основы, оксиды железа и магния. Образцам базальтоидного типа (Рисунок 2, в) характерна равномерная порфирировая структура.

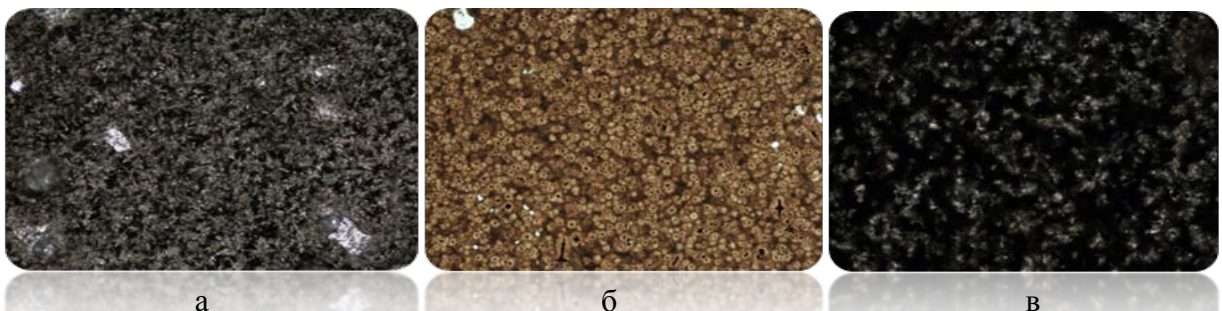


Рисунок 2 – Петрографический анализ горных пород Урала: а – габбро, $\times 200$; б – горнблендита, $\times 200$; в – базальтоидной группы, $\times 200$

Экспериментальным путем были изучены шихты из горных пород и техногенных образований Урала с жидким стеклом в покрытии сварочных электродов методом термического анализа: исследованию был подвергнут образец габбро-диабазы из отсевов Ломовского месторождения, а так же комбинация его с жидким стеклом.

Первым этапом исследования было изучение при медленном нагреве. температурный диапазон испытания 20-1300 °С и 1300-600 °С при охлаждении (Рисунок 3, а). Пики при температуре 557 и 604 °С фиксируют процессы поглощения тепла, которые сопровождаются разрушением решетки слоистого силиката $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_6(\text{Si}, \text{Al})_{4 \cdot 10}(\text{OH}, \text{O})_8$. При температуре 816 °С было зафиксировано изменение ДСК с экзотермическим эффектом с широким интервалом. Одновременно с этим эффектом было зафиксировано изменение массы на 0,68 %, это позволяет объяснить данный процесс, как термическое разложение и удаление связанных летучих элементов из материала. При температуре 1112 °С зафиксировано разрушение цепочного силиката $\text{Al}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. Пики при температуре 1186 и 1224 °С фиксируют момент разрушения минеральных соединений $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ и $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$. Последовательность описывает поэтапные процессы разрушения химических связей в структурных составляющих с их разложением на более простые минеральные соединения с выделением энергии.

Определен минимальный уровень температуры плавления сырья равный 1150 °С, что соответствует температуре плавления сварочных материалов.

На следующем этапе исследований термический анализ с газовым анализатором был проведен на скорости нагрева 50 °С/мин в интервале 20-1600 °С (Рисунок 3, б). Согласно полученным данным, газовая фаза, выделившаяся при нагреве образца, содержит малую долю сульфидов и паров водорода. В результате нагрева суммарная потеря веса образца 3,05 %, из которых на долю летучих пришлось 0,98 % от общей массы образца, а значит, имеют минимальное воздействие на атмосферу дуги и состояние шва при сварке.

Выделение летучих соединений произошло дважды, в первый раз при температуре 773 °С, а второй раз при температуре 1029 °С. Сопоставив эти результаты с результатами полученными на медленных скоростях нагрева обнаружено, что выделению газа при 773 °С соответствует моменту разложения слоистого силиката $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_6(\text{Si}, \text{Al})_{4 \cdot 10}(\text{OH}, \text{O})_8$, а в момент при 1029 °С соответствует разложению $\text{Na}_4(\text{CaFeMn})_2\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OHCl})_2$. Это подтверждает, что выделяются летучие соединения именно водородного состава. Остальные пики подтверждают сходимость результатов термического анализа.

Немаловажно провести исследования взаимодействия шлаковой основы из сырья Урала с жидким стеклом, поскольку это один из основных реагентов, содержащих в своем составе водород. Термическому анализу были подвергнуты отсева габбро-диабазы Ломовского месторождения с связующим жидким стеклом в диапазоне 20 - 1400 °С (Рисунок 3, в).

Пики в интервале температур 500-1100 °С, а именно 905,6 °С, 943 °С, 987,2 °С, 1021,6 °С и 1053,4 °С, соответствуют пикам на рисунке 3 а, однако экзо- и эндотермические процессы в исследуемых пиках не сильно выражены. В интервале температур 500-1100 °С представлены сложные тепловые эффекты. Установлено, если базовую шихту из отсевов габбро-диабазы переплавленную в процессе термического анализа до температур 1400-1600 °С смешать с раствором жидкого стекла, то экзо- и эндотермические эффекты при термическом анализе будут отсутствовать, либо незначительными.

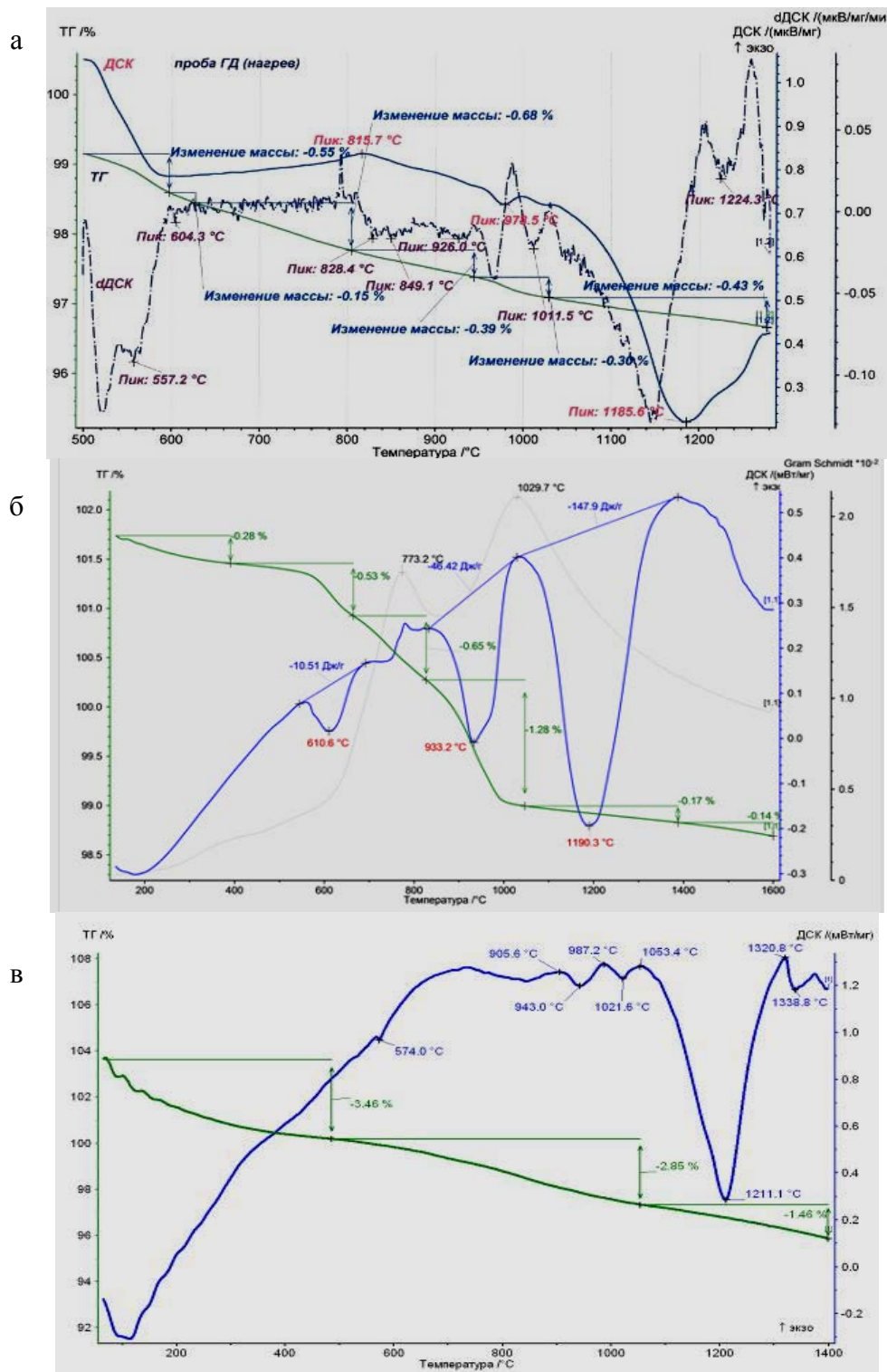


Рисунок 3 – Термограмма получена: а - при скорости нагрева 30 °С/мин; б - при скорости нагрева 50 °С/мин Термограмма нагрева: в - шихты габбро-диабазы с жидким стеклом (50 °С/мин)

Предполагается, что в процессе переплавки габброидных пород Урала будут образовываться сложные оксидные соединения, благодаря которым будет осуществлено уменьшение окислительной активности оксидов железа, в породе которых содержится до 15 мас. %. При содержании 1% и более хромистой руды в шлаковой основе из горнблендита образуются шпинели $\text{MgFeCr}_2\text{O}_3$, однако экономически целесообразно вводить до 3 % хромистой руды, т.к. этот компонент является дорогостоящим (Рисунок 4).

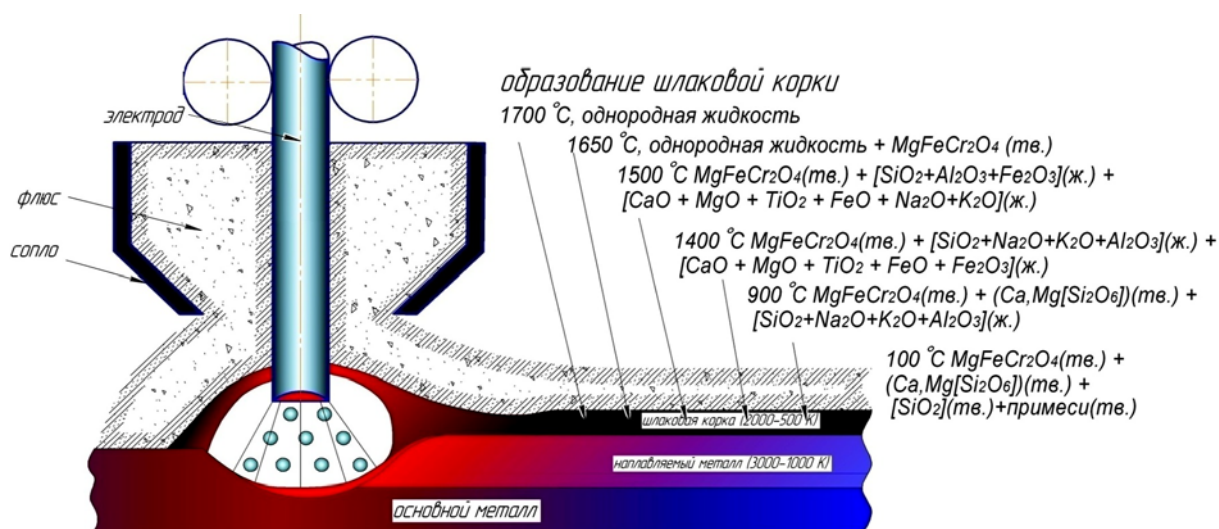


Рисунок 4 – Механизм протекания физико-химических реакций при застывании шлаковой корки

В итоге, разработано поэтапное проведение работ, заключающееся в поисковых, экспериментальных и испытательных работах от оценки доступности и пригодности сырьевой базы до оценки сварочно-технологических характеристик сварочных материалов и сварных соединений. Результатами будут являться как доступное и пригодное сырье в виде шихты, так и сварочные материалы.

Четвертая глава посвящена исследованию свойств шлаковой основы сварочных материалов из сырья Урала, которая включает: разработку электродуговой переработки и исследование технологических свойств изготовления сварочных материалов; оценку сварочных свойств, металлографию, петрографию, дилатометрию, механические испытания и хим. анализ шлаковых корок, сварочных материалов и сварных соединений.

Когда целесообразно получать расплав в небольших количествах, целесообразно использовать дуговые установки для выплавки плавящихся материалов (Рисунок 5, а, б). Для выплавки большого объема флюса использовалась плавильная печь ПЗГО. Лабораторная переплавка минерального сырья Урала позволяет получить опытные образцы для проведения сварочно-технологических испытаний.

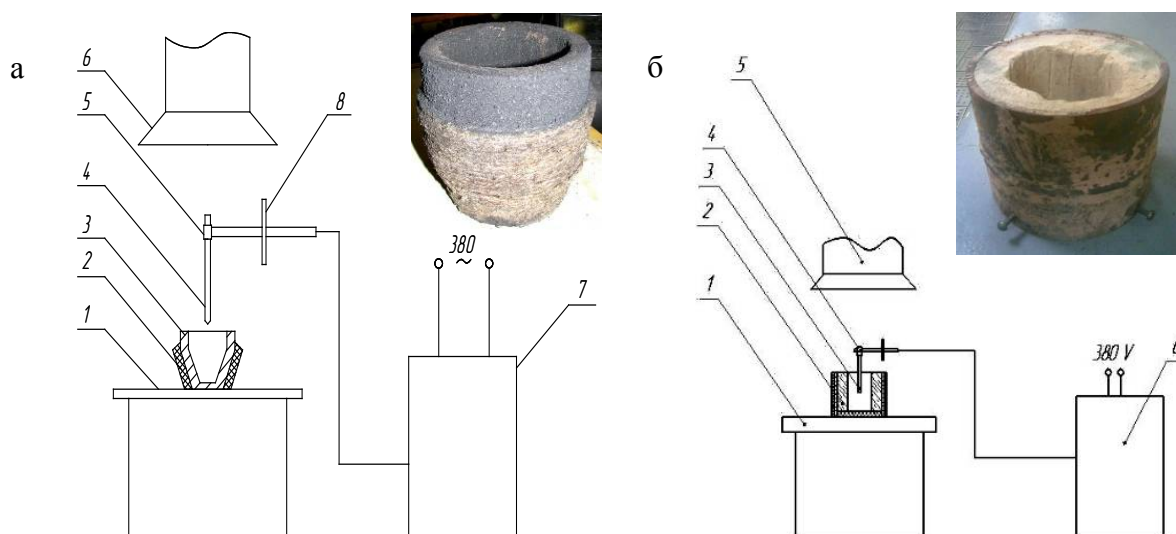


Рисунок 5 – Лабораторная плавка: а - схема флюсоплавильной лабораторной установки: (1-сварочный стол; 2-теплоизоляционный асбестовый кожух тигля; 3-графитовый тигель; 4-электрод; 5-электрододержатель; 6-вытяжной зонг; 7-сварочный трансформатор; 8-защита от теплового излучения); б – с использованием шамотного тигля

Изготовление сварочных электродов достигнуто малотоннажным производством и исследованием технологических свойств методом опрессовки в фирме Kjellberg-Finsterwalde. Установлено, что для электроообмазочной смеси на минеральной основе из отсеков габбро-диабазы требуемое давление через пресс должно составлять 50-55 Кр/см², если давление составляет менее 50 Кр/см², то электроообмазочная масса не опрессовывалась. Определена реология в рабочем прессе, где достигнутое давление в прессе при изготовлении однокомпонентных покрытых электродов составило 180-200 Кр/см², в шихте на основе габбро-диабазы до достижения требуемых технологических свойств давление может достигать 400 Кр/см² и более. Получение качественных электродных покрытий возможно при значениях сдвигающихся напряжений массы в пределах $2\cdot 10^4$ Па, предел прочности на разрыв такой обмазочной массы составляет 0,36 - 0,44 кг/см².

В процессе прокалики или переплавки сырьевых и вторичных ресурсов получены следующие шлаковые основы флюсов (Таблица 2): №1 флюс из отсеков габбро-диабазы прокаленный при 900 °С, №2 на основе плавленного горнблендита, №3 из плавленных техногенных образований на основе базальта, №4 из камнелитейного брака ПЗГО (горнблендит с подшихтовкой) и проведены сварочно-технологические испытания на режимах: I=550 А, U=31 В, V=54 см/мин как соответствующие параметры для сварки стали Ст3пс толщиной 15 мм.

Таблица 2 – Компонентный состав шлаковой основы

№ основы	сварочный флюс, %					
	Габбро-диабаз	Горнблендит	Кварцевый песок	Хромовая руда	Техн. обр. базальтового волокна	Плавиковый шпат
№1	100	-	-	-	-	-
№2	-	100	-	-	-	-
№3	-	-	-	-	100	-
№4	-	93	2	3	-	2

Благоприятная форма шва (Рисунок 6), глубина проплавления, отделимость шлаковой корки говорит о хороших сварочно-технологических свойствах и пригодности сырья Урала для производства сварочных материалов.

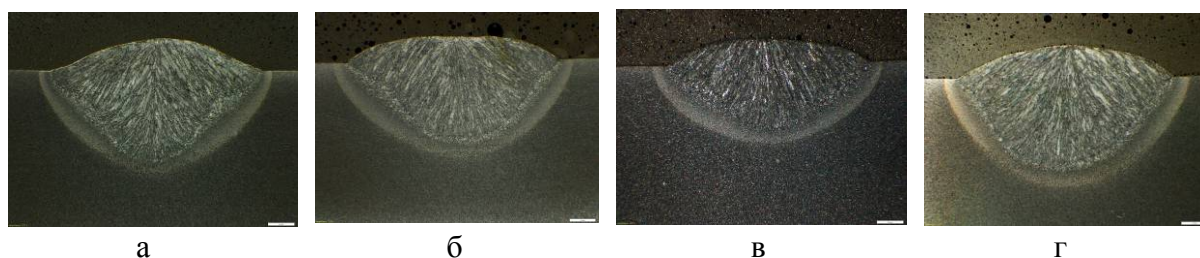


Рисунок 6 – Макрошлифы: а) флюс №1, б) флюс №2, в) флюс №3, г) флюс №4

Наиболее высокой оценкой по отделяемости шлаковой корки обладает сварочный флюс основы №4 (Рисунок 7), имеет наибольшее отклонение α от α_{Me} ($\alpha = 1,19\text{--}1,61\cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ в области температур 20 – 1000 °С), где по РД 03-613-03 был определен 5 максимальный балл. Однако флюс из габбро-диабазы имеет 4 балл, отделяемость шлаковой корки при незначительном механическом воздействии. Это объясняется тем, что значения α на всех интервалах температур более близки к α_{Me} ($\alpha = 5,04\text{--}9,94\cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ в области температур 20–1000 °С). Сварочный флюс АН-348А

обладает, как и флюс на основе №4, 5 баллом отделяемости шлаковой корки ($\alpha = 0,71-2,59 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$).

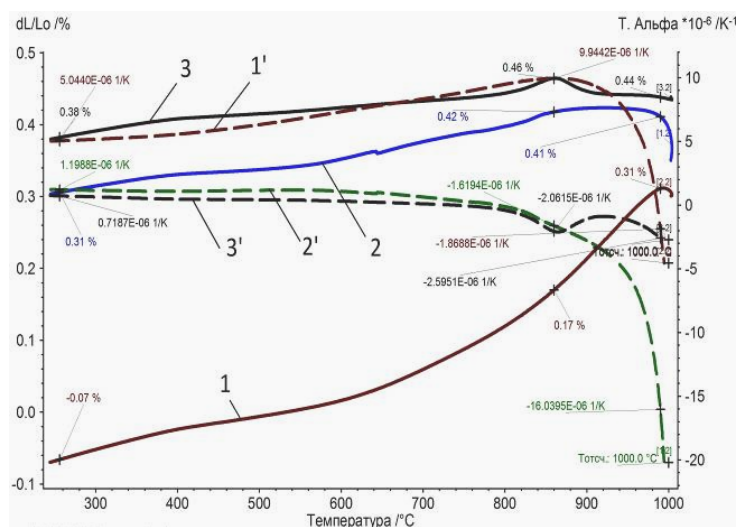


Рисунок 7 – Термограмма дилатометрии сварочных шлаков в диапазоне температур 20-1000 °C: 1 – шлак габбро-диабаз; 2 – шлак основы №4; 3 – шлак АН-348

Минералогический состав шлаковых корок определен петрографическим анализом (Рисунок 8), шлак переплавленного флюса №1 и флюса №3 имеет однородный сплав, структура материала упорядочивается и упрощается, что характерно для образования пироксеновой структуры.

Это обеспечивает равномерное формирование шва, стабильность процесса сварки и равномерное распределение химического состава сварного шва.

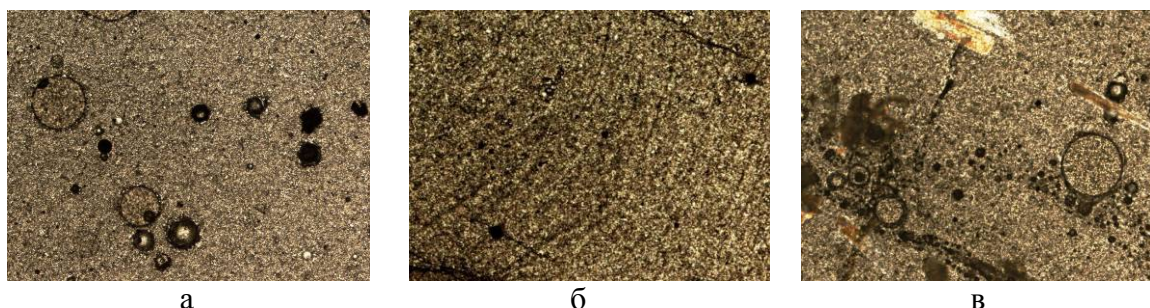


Рисунок 8 – Петрографический анализ шлаковых корок, x50: а – шлаковая корка габбро-диабаз, x50; б – шлаковая корка (на основе №4), x50; в – шлаковая корка АН-348, x50

Исходя из рисунка 9 видно, что сварочный шлак флюса АН-348А имеет небольшую волнистость и возможные микроскопические газовые поры диаметром до 10 мкм, поверхность гладкая и шлаковая корка хорошо отделяется с поверхности сварного шва. Однако сварочный шлак габбро-диабаз имеет большую шероховатость по сравнению с АН-348А (Рисунок 9, б), шлаковая корка отходит не самопроизвольно из-за этого. Большой интерес вызывает сварочный шлак флюса на основе №4 (Рисунок 9, в). Мелкая чешуйчатость и шероховатость поверхности, мелкие газовые поры размером до 2-3 мкм говорят о высокой отделяемости шлака с поверхности шва.

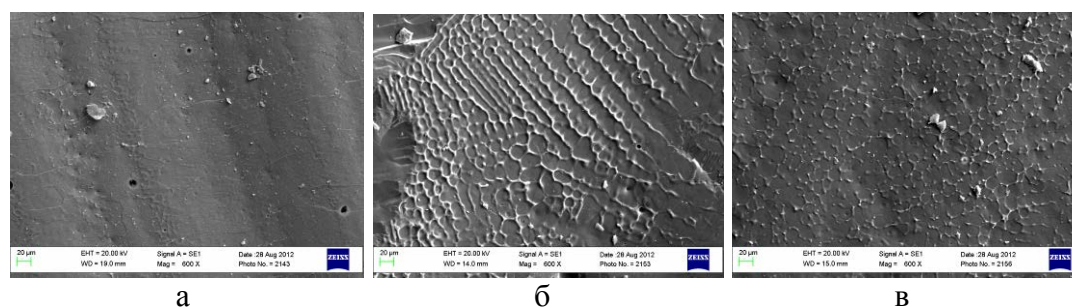


Рисунок 9 – Поверхность шлаковой корки со стороны сварного шва, x600: а) флюса АН-348А; б) флюса из габбро-диабаз; в) флюса на основе №4

Исследование неметаллических включений показало, что основной объем включений 3-5 балла, что говорит о чистоте металла сварного шва и пригодности шлаковой основы из минерального сырья Урала для сварки под слоем флюса.

В процессе проведения сварочно-технологических испытаний покрытых электродов были отобраны 3 состава (Таблица 3), которые показали удовлетворительные результаты, а именно: благоприятную форму сварного шва и низкий балл неметаллических включений (Рисунок 10). Комплекс проведенных исследований сварочных материалов говорят о пригодности использования минерального сырья Урала в разработке шлаковой основы сварочных материалов.

Таблица 3 – Компонентный состав покрытых электродов

№ состава	Компоненты, масс. %								
	габбро-диабаз	симинал	рутил	плавиковый шпат	полевой шпат	известняк	каолин	целлюлоза	FeMn
P1	48	-	48	-	-	-	-	-	4
P7	50	-	25	-	-	-	-	20	5
P8	-	25	15	15	5	30	5	-	5

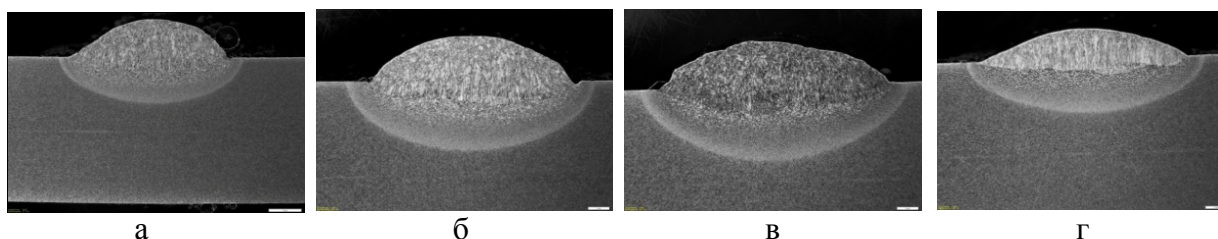


Рисунок 10 – Макрошлифы сварных швов и неметаллические включения в наплавленном металле по ГОСТ 1778-70: а - наплавка электродами №1 (P1), балл НВ V; б - наплавка электродами №7 (P7), балл НВ III; в - наплавка электродами №8 (P8), балл НВ IV; г - наплавка электродами №9 (Phoenix), балл НВ III

Экологическая составляющая сварочных материалов оценивалась морфологией и химическим составом сварочных аэрозолей (СА), выделяющихся при сварке покрытыми электродами. Разработанная методика и составленная классификация СА различных частиц представленных на рисунке 11 по размеру, морфологии и составу позволяет сделать вывод, что таких оксидов как марганца, хрома, кремния и других вредных оксидов не обнаружено, основа их оксид железа с примесей Ti, Al и других сложных оксидов.

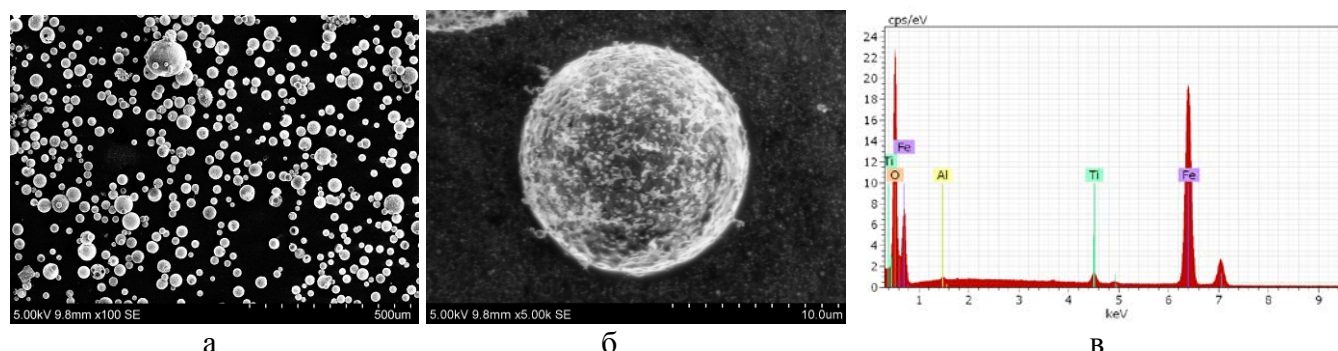


Рисунок 11 – Сварочные аэрозоли: а - общий вид x100, б - типичная частица СА x5000, в - рентгеноспектральный анализ частицы

На первых этапах проведен химический анализ сварных швов выполненных сваркой под флюсом (Таблица 4), который показал, что по содержанию марганца химический состав сварных швов усреднен (0,481-0,569 %), однако имеется заметное отличие по содержанию кремния. Это обусловлено, прежде всего, химическим составом сварочных флюсов, где у №2 и 4 всех выше SiO_2 . По основным легирующим элементам все сварные швы имеют значения в пределах нормы по сравнению с основным металлом. Содержание примесей серы и фосфора не превышают регламентированных пределов ($S = 0,002-0,003$ %; $P = 0,004-0,005$ %).

Таблица 4 – Химический состав сварных швов выполненных сваркой под флюсом и РДС покрытыми электродами

№ основы	Химические элементы, %											
	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Co	Ti
№ 1	99,351	0,047	0,291	0,569	0,005	0,003	0,023	0,031	0,029	0,02	0,012	0,004
№ 2	99,431	0,046	0,328	0,481	0,004	0,003	0,041	0,026	0,032	0,012	0,011	0,007
№ 3	99,375	0,053	0,191	0,569	0,045	0,002	0,028	0,027	0,03	0,016	0,012	0,009
№ 4	99,547	0,049	0,317	0,509	0,005	0,002	0,083	0,018	0,031	0,014	0,01	0,004
P1	98,359	0,038	0,185	0,112	0,024	0,016	0,011	0,064	0,094	0,006	0,024	0,029
P7	98,094	0,053	0,447	0,321	0,012	0,010	0,023	0,070	0,082	0,006	0,020	0,024
P8	98,602	0,046	0,043	0,181	0,013	0,010	0,021	0,072	0,085	0,006	0,024	0,015
Phoenix	98,167	0,064	0,381	0,398	0,018	0,006	0,017	0,068	0,076	0,003	0,020	0,023

Следующим этапом исследований по химическому составу сварных швов является проведение ручной дуговой сварки покрытыми электродами из минерального сырья Урала. В сварном шве P1 как и в аналоге с рутиловым покрытием Phoenix увеличенное содержание фосфора ($P = 0,018-0,024$ %) и легирующих элементов. Кроме того в P8 габбро-диабаз переплавлен и выполняет роль шлакообразующего монокомпонента, что ведет к большему раскислению легирующих компонентов и уменьшает содержание в сварном шве ($Mn = 0,181\%$, $Si = 0,043\%$), но заметно уменьшает содержание примесей ($P = 0,013\%$, $S = 0,010\%$) и увеличивает железа в шве. Предел прочности при растяжении близок к основному металлу, относительное удлинение при испытании в пределах нормы (Таблица 5).

Таблица 5 – Испытания образцов по ГОСТ 6996-66 и РД 26-11-08-86

№ основы	ст, МПа	F _{max} , кН	σ _в , МПа	A, %	F _{макс} , кН	Угол, град	Тем-ра, °C	Работа (Дж)	KCV (Дж/см ²)
№1	271	144,57	381	14,8	28,571	>145	Rt	90,2	112,60
	290	145,23	393	16,5	28,744	>145			
№2	281	142,34	384	24,4	28,277	>145	Rt	91,5	114,30
	286	143,86	389	24,5	28,383	>145			
№3	344	154,65	421	14,3	30,853	>145	Rt	90,0- 94,5	112,50- 118,12
	372	154,61	423	13,5	30,247	>145			
№4	331	152,48	415	14,6	29,257	>145	Rt	92,0- 93,0	115,00- 116,25
	336	152,18	414	14,2	29,580	>145			

Испытания на трехточечный изгиб показали, что при изгибе образцов более чем на 145° разрушения не произошло, проявления трещин и других дефектов не обнаружено. Испытания на ударную вязкость показали, что значения KCV близки к СтЗпс, что говорит об однородности механических свойств. Все механические испытания металла шва говорят о соответствии сварочных материалов и пригодности их использования в сварочной отрасли. Дополнительно были

проведены испытания прочности гранул флюса №1 (9-12 Н/мм²) и №2 (17-23 Н/мм²). Механическая прочность гранул по ГОСТ 21560.2-82 шлаковой основы выше, что более эффективней обеспечивает отсутствие пылевидности.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. На основании исследований свойств и составов минерального сырья и техногенных образований Уральского региона по определенному набору характеристик установлено, что шлаковая основа сварочных материалов из габбро-диабазы Ломовского м/р ($K_{общ}=1,19$, $K_n<2$, до 15% оксида железа), горнблендита Первоуральского м/р ($K_{общ}=1,5$, $K_n<2$, до 15% оксида железа), и техногенных образований на их базе соответствуют выбранным критериям пригодности.
2. Для минерального сырья и техногенных образований, выбранных в качестве основы шихты сварочных материалов, уточнены данные по физико-химическим свойствам (вязкость 2-2,5 Пуаз, $T_{пл}=1350$ °С, $\alpha=1,19-9,94\cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), которые близки соответственно к характеристикам плавленных оксидных флюсов.
3. На основе анализа физико-химических свойств минерального сырья и техногенных образований с учетом их происхождения и назначения подобрано количественное соотношение компонентов (кварцевого песка 2%, плавикового шпата 2%, хромистой руды 3%), обеспечивающее необходимые сварочно-технологические свойства и качественное формирование сварного шва (5 балл).
4. Установлены закономерности взаимодействия компонентов шлаковой основы сварочных материалов, обеспечивающие образование шпинелей $\text{MgFeCr}_2\text{O}_4$ и других сложных оксидных соединений в процессе затвердевания шлаковой корки, уменьшение окислительной способности основы, хорошую отделимость шлаковой корки (5 балл по РД 03-613-03) и низкое содержание примесей в металле шва (серы и фосфора до 0,002-0,024, мас. %).

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Наумов С.В. Информативность методов и алгоритм оценки и выбора петруггического сырья / А.М. Игнатова, А.О. Артемов, С.В. Наумов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2012. – № 4. – С. 111-115 (0,31 п.л./0,13 п.л.).
2. Наумов С.В., Игнатова А.М. Исследование физико-химических процессов, протекающих при сварке в сварочных материалах на основе техногенных образований // Научно-технический вестник Поволжья. – 2012. – № 4. – С. 150-153 (0,25 п.л./0,13 п.л.).
3. Наумов С.В. Исследование зависимости коэффициентов термического расширения металла шва и сварочных шлаков от температуры в диапазоне 100...1000 °С / Е.Е. Корниенко, М.Н. Игнатов, А.М. Игнатова, С.В. Наумов, А.Ю. Чумаченко // Обработка металлов. – 2012. – № 3 (56). – С. 116-119 (0,25 п.л./0,06 п.л.).
4. Наумов С.В. Минералого-петрографическая характеристика техногенных минеральных ресурсов Урала и Предуралья для их переработки петруггией / А.О. Артемов, С.В. Наумов, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Георесурсы. – 2012, №6 (48). – С. 79-83 (0,31 п.л./0,06 п.л.).
5. Наумов С.В. Формирование гранул керамического флюса из техногенных образований месторождений минерального сырья в воздушном потоке скоростного смесителя-гранулятора периодического действия / С.В. Наумов, А.Е. Канина, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 2. – С. 170-176 (0,43 п.л./0,13 п.л.).

6. Наумов С.В. О фракционном составе сварочных флюсов / С.В. Наумов, А.Е. Канина, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 2. – С. 166-169 (0,25 п.л./0,06 п.л.).

7. Наумов С.В. Проектно-планировочное решение модуля по производству плавленного сварочного флюса из техногенных образований камнелитейного производства / А.М. Игнатова, С.В. Наумов, М.М. Каминский, В.Л. Попов, Б.Ю. Антонов, М.Н. Игнатов, О.Ю. Шешуков // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 2. – С. 115-119 (0,31 п.л./0,13 п.л.).

Патенты:

8. Игнатов М.Н., Игнатова А.М., Наумов С.В. Патент РФ № 2448824 МПК В 23 К 35/40, В 23 К 35/362, опубл. 27.04.2012. «Шихта для получения сварочного плавленного флюса».

9. Игнатов М.Н., Игнатова А.М., Наумов С.В. Патент РФ № 2494847 МПК В 23 К 35/40, В 01 J 2/02, опубл. 10.10.2013. «Способ гранулирования флюса».

10. Игнатов М.Н., Игнатова А.М., Наумов С.В. Патент РФ № 2497646 МПК В 23 К 35/36, опубл. 10.11.2013. «Минеральный сплав для покрытий сварочных электродов».

11. Игнатов М.Н., Игнатова А.М., Наумов С.В. Патент РФ №2504465 МПК В 23 К 35/365 опубл. 20.01.2014. «Электродное покрытие».

Другие публикации:

12. Игнатова А.М., Наумов С.В. Подготовка прозрачных шлифов синтетических минеральных сплавов для оценки их структуры // Вестник ПГТУ. Машиностроение, Материаловедение. – 2010. – Т.12, №2. – С. 116-130 (1,56 п.л./0,78 п.л.).

13. Оценка пригодности и доступности базальтоидных и габброидных комплексов Западного Урала (Пермский Край) для производства сварочных материалов / А.М. Игнатова, С.В. Наумов, М.Н. Игнатов, С.А. Пушкин, С.Б. Суслов // Вестник ПГТУ. Машиностроение, Материаловедение. – 2010. – Т.12, №4. – С. 104-116 (0,81 п.л./0,20 п.л.).

14. Наумов С.В. Применение дифференциальной сканирующей калориметрии для оценки минерального сырья Пермского края в производстве сварочных материалов / А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов, С.В. Наумов // Вестник ПГТУ. Машиностроение, Материаловедение. – 2010. – Т.12, №5. – С. 107-116 (0,62 п.л./0,2 п.л.).

15. Наумов С.В. Технология лабораторной, опытной и промышленной переработки горных пород для производства симиналов / А.М. Игнатова, С.В. Наумов, А.О. Артемов, М.Н. Игнатов, А.М. Ханов // Вестник ПГТУ. Машиностроение, Материаловедение. – 2010. Т.12, №5. С. 117-129 (0,8 п.л./0,2 п.л.).

16. Наумов С.В. Современные методы определения гранулометрического состава порошкообразных компонентов сварочных материалов // Вестник ПГТУ. Машиностроение, Материаловедение. – 2012. – Т.14, №1. С. 76-84 (0,56 п.л./0,4 п.л.).

17. Игнатова А.М., Наумов С.В. Исследование доли летучих компонентов при термическом разложении сварочных материалов на основе синтетических минеральных сплавов. – Сб. мат-ов конф. «Исследование материалов с использованием метод термического анализа, калориметрии и сорбции газа». – СПб: ООО «Гипронибель». – 2012. – С. 14–22 (0,56 п.л./0,31 п.л.).

18. Наумов С.В., Кузнецов Д.А. Характеристика твердой составляющей сварочных аэрозолей различных видов электродных покрытий. – Сб. докл. науч. техн. конф. «Сварка и диагностика - 2012». – Екатеринбург: ЗАО «Уральские выставки». – 2012. – С. 110-114 (0,31 п.л./0,19 п.л.).